

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

18.11.2004

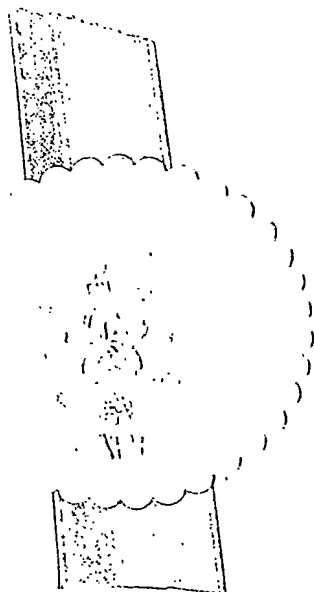
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 1 月 1 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 8 9 8 4 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 8 9 8 4 1]

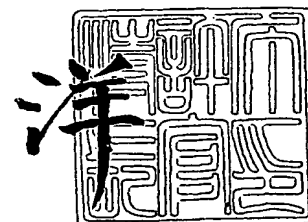
出 願 人 東 燃 化 学 株 式 会 社
Applicant(s):



特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2 0 0 5 年 1 月 6 日

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 TC-0257
【提出日】 平成15年11月19日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08J 9/00
【発明者】
 【住所又は居所】 栃木県那須郡西那須野町一区町 1 4 8 0 - 2 3
 【氏名】 山田 一博
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県朝霞市三原 3 - 2 9 - 1 0 - 4 0 4
 【氏名】 河野 公一
【特許出願人】
 【識別番号】 000221627
 【氏名又は名称】 東燃化学株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100080012
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高石 橘馬
 【電話番号】 03(5228)6355
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 009324
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9712737

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一面に、ゲル化可能なフッ素樹脂の多孔質体からなる被覆層を有する複合微多孔膜であって、前記被覆層は略円柱状の貫通孔を有することを特徴とする複合微多孔膜。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の複合微多孔膜において、前記貫通孔の平均貫通孔径は $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であることを特徴とする複合微多孔膜。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の複合微多孔膜の製造方法であって、ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一面に、(a) ゲル化可能なフッ素樹脂と、(b) その良溶剤と、(c) 双極子モーメントが 1.8 Debye 以下の貧溶剤とを含む混合液を塗布し、次いで乾燥して前記フッ素樹脂の多孔質体からなる被覆層を形成することを特徴とする方法。

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載の複合微多孔膜を用いたことを特徴とする電池用セパレーター。

【請求項 5】

請求項 1 又は 2 に記載の複合微多孔膜を電池用セパレーターとして用いたことを特徴とする電池。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合微多孔膜及びその製造方法並びに用途

【技術分野】

【0001】

本発明は、複合微多孔膜及びその製造方法並びに用途に関し、特に電極に対する接着性、透過性、機械的強度、熱収縮性、シャットダウン特性及び耐熱性のバランスに優れた複合微多孔膜及びその製造方法並びに用途に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリオレフィン微多孔膜は、リチウム電池用を始めとする電池用セパレーター、各種コンデンサー用隔膜、各種フィルター、透湿防水衣料、逆浸透濾過膜、限外濾過膜及び精密濾過膜等の各種用途に幅広く用いられている。

【0003】

リチウム二次電池用及びリチウムイオン電池用のセパレーター用途では、外部回路の短絡、過充電等により引き起こされる電池の発熱、発火、破裂事故等を防止するために、正極と負極を分離するセパレーターの細孔が異常時の発熱により閉塞して電池反応を停止する機能とともに、高温になってもセパレーターとしての形状を維持して正極物質と負極物質が直接反応する危険な事態を防止する機能が要求される。しかし現在広く用いられている延伸によって製造された微多孔性のセパレーターは、高温での膜形状維持特性が低いという問題がある。

【0004】

さらに携帯用電子機器やノート型パソコンの小型・軽量化の流れの中で、リチウムイオン二次電池は薄型化及び高容量化が進められているが、それに伴う電池容量の低下、電極間の短絡、サイクル性能の低下等を防止するために、セパレーターには電極に対する接着性の向上が求められている。

【0005】

一方分離膜の分野でも、ポリオレフィン微多孔膜は、その特性である微細孔構造を活かし、従来からガス-ガス分離、液-液分離、固-液分離等の用途において使用されてきた。上記分離対象に応じて、膜全体が微細孔構造である均一膜、膜の表面もしくは内部の一部に設けられた微細孔構造とそれを支持する疎な細孔構造とを有する不均一膜、又は微多孔膜層と多孔性支持体層とを有する複合膜が用いられる。しかし近年分離膜においては、分離性能、透過性及び機械的強度のバランスの向上が求められている。

【0006】

これに対して特開平6-198146号は、2層の微多孔膜層からなり、一方の微多孔膜層が他方の微多孔膜層より薄く、かつより微細な孔構造を有する精密ろ過膜を提案している。特開平6-198146の精密ろ過膜は、その構造により濾過フィルター用途に適している。しかし特開平6-198146の精密ろ過膜は、(イ) 高分子(組成物)の溶液を微多孔膜支持体上に塗布し、塗布された支持体を高分子(組成物)溶液の溶媒に対しては混和性であるが高分子(組成物)自体に対しては非混和性である液体に浸漬した後、高分子(組成物)を凝固させる方法、又は(ロ) 高分子(組成物)種又は濃度が異なる2種の高分子(組成物)溶液を同時に押し出してラミネートを形成した後、凝固して2層の微多孔膜層を形成する方法により製造される。このため特開平6-198146の精密ろ過膜は、電池用セパレーターとして使用した場合に2層の微多孔膜層同士が剥離し易いという問題点を有する。

【0007】

特開2001-118558号は、ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一面に、厚さが5 μm 以下のポリマー層が50%以下の表面被覆率で点在して存在するリチウムイオン二次電池用セパレーターを提案している。特開2001-118558号のセパレーターは電極との接着性に優れている。しかし特開2001-118558号のセパレーターの製造方法は、ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一面に、単にイオン導電性を有するポリマーの溶液を塗布し、乾燥するものであるので、ポリマー層の孔径制御が困難な場合があり、得られるセパレーターの透過性

が不十分となってしまう恐れがあった。

【0008】

特開2002-216734号は、両表層がフッ化ビニリデンを含む共重合体からなる融点145℃以下の微多孔層で、中間層がポリオレフィンからなる融点140℃以下の微多孔層である三層構造微多孔膜より構成されるリチウム電池用セパレーターを提案している。特開2002-216734号のセパレーターは、シャットダウン特性と電解液保持性のバランスに優れている。しかし特開2002-216734号のセパレーターは、(1) フッ化ビニリデンを含む共重合体微多孔膜と、ポリオレフィン微多孔膜とをあらかじめ作製し、これらを重ね合わせた後、延伸するもしくは圧着する方法、又は(2) 各ポリマーの溶液を同時に押し出し、冷却相分離させて三層シートを形成し、溶剤(可塑剤)を除去した後延伸するか、もしくは延伸した後溶剤を除去する方法により製造される。このため上記(1)の方法では表層及び内層の連通微多孔が閉塞され易く、上記(2)の方法ではフッ化ビニリデンを含む共重合体微多孔層の孔径と、ポリオレフィン微多孔層の孔径のそれぞれを制御するのが極めて困難である。さらに上記(1)及び(2)のいずれの方法においても、電池用セパレーターとして使用した場合に2層の微多孔膜層同士が剥離し易いという問題点を有する。

【0009】

さらに特開2002-240215号(特許文献1)は、ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一面にゲル化可能な機能性高分子物質の多孔質体からなる被覆層を形成してなる複合膜において、多孔質体の平均孔径がポリオレフィン微多孔膜の最大孔径よりも大きい複合膜を提案している。

【0010】

【特許文献1】特開2002-240215号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかし特開2002-240215号のセパレーターは、(i) ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一面に良溶剤に溶解した高分子物質を塗布し、貧溶剤に接触させることにより相分離した後、乾燥する方法、(ii) ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一面に良溶剤と貧溶剤の混合溶剤に溶解した高分子物質を塗布し、良溶剤を選択的に蒸発飛散させることにより相分離した後、残留する溶剤を除去する方法又は(iii) ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一面に良溶剤に溶解した高分子物質を塗布し、冷却することにより相分離した後、乾燥する方法により製造される。このため上記(i)の方法では、被覆層が剥離したり、細孔の形成が不十分となったりするので、得られるセパレーターの電極に対する接着性が不十分であり、上記(ii)及び(iii)の方法では、多孔質体層の孔径制御が困難な場合があり、得られるセパレーターの透過性が不十分となってしまう恐れがあった。

【0012】

従って、本発明の目的は、電極に対する接着性、透過性、機械的強度、熱収縮性、シャットダウン特性及び耐熱性のバランスに優れた複合微多孔膜及びその製造方法並びに用途を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記課題に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一面に、(a) ゲル化可能なフッ素樹脂と、(b) その良溶剤と、(c) 双極子モーメントが1.8 Debye以下の貧溶剤とを含む混合液を塗布し、次いで乾燥して前記フッ素樹脂の多孔質体からなる被覆層を形成することにより得られる複合微多孔膜は、前記被覆層に略円柱状の貫通孔が形成されており、電極に対する接着性、透過性、機械的強度、熱収縮性、シャットダウン特性及び耐熱性のバランスに優れていることを見出し、本発明に想到した。

【0014】

すなわち、本発明の複合微多孔膜は、ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一面に、ゲル化可能なフッ素樹脂の多孔質体からなる被覆層を有し、前記被覆層は略円柱状の貫通孔

を有することを特徴とする。

【0015】

前記貫通孔の平均貫通孔径は $0.1\sim 50\mu\text{m}$ であるのが好ましい。前記フッ素樹脂はポリフッ化ビニリデン及び／又はフッ化ビニリデン共重合体であるのが好ましい。前記フッ化ビニリデン共重合体はポリ(ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン)共重合体であるのが好ましい。前記被覆層の厚さは、通常 $0.001\sim 50\mu\text{m}$ である。

【0016】

本発明の好ましい実施態様による複合微多孔膜は、次の下記物性(1)～(7)を有する。

- 。(1) フッ素樹脂層の平均貫通孔径はポリオレフィン微多孔膜の最大孔径よりも大きい。
- (2) 透気度は $10\sim 1,500\text{秒}/100\text{cc}$ であり(膜厚 $20\mu\text{m}$ 換算)、好ましくは $20\sim 1,500\text{秒}/100\text{cc}$ (膜厚 $20\mu\text{m}$ 換算)である。
- (3) 突刺強度は $2,500\text{ mN}/20\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $3,000\text{ mN}/20\mu\text{m}$ 以上である。
- (4) 130°C の温度条件下に1時間暴露した後の熱収縮率は機械方向(MD)及び垂直方向(TD)ともに35%以下であり、好ましくは30%以下である。
- (5) シャットダウン特性について、 130°C で1時間処理後の透気度が $10,000\text{秒}/100\text{cc}$ 以上である。
- (6) メルトダウン温度は 155°C 以上である。
- (7) 電極に対する接着性について、上記複合微多孔膜と電極を重ね、プレス機で $40^\circ\text{C}\times 5$ 分間加熱加圧すると、電解液に浸漬した状態においても剥がれにくい。

【0017】

本発明の複合微多孔膜の製造方法は、ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一面に、(a) ゲル化可能なフッ素樹脂と、(b) その良溶剤と、(c) 双極子モーメントが 1.8 Debye 以下の貧溶剤とを含む混合液を塗布し、次いで乾燥して前記フッ素樹脂の多孔質体からなる被覆層を形成することを特徴とする。

【0018】

前記貧溶剤は炭素数が6以上の芳香族炭化水素、1-ブタノール、ターシャリーブタノール、炭素数が5以上の脂肪族炭化水素からなる群から選ばれた少なくとも一種であるのが好ましい。前記炭素数が6以上の芳香族炭化水素はトルエン、オルトキシレン、メタキシレン、パラキシレン及びエチルベンゼンからなる群から選ばれた少なくとも一種であるのが好ましい。前記良溶剤としてはアセトンが好ましい。

【0019】

- 複合微多孔膜が一層優れた特性を得るために、前記ポリオレフィン微多孔膜は下記条件(8)～(14)を満たすのが好ましい。
- (8) 空孔率が25～95%である。
 - (9) 膜厚 $20\mu\text{m}$ での透気度(JIS P8117)が $1,500\text{秒}/100\text{cc}$ 以下である。
 - (10) 平均貫通孔径が $0.005\sim 1\mu\text{m}$ である。
 - (11) 引張破断強度が 50 MPa 以上である。
 - (12) 突刺強度が $2,500\text{ mN}/20\mu\text{m}$ 以上である。
 - (13) 熱収縮率($105^\circ\text{C}/8\text{時間}$)が機械方向(MD)及び垂直方向(TD)ともに16%以下である。
 - (14) 膜厚が $5\sim 200\mu\text{m}$ である。

【0020】

複合微多孔膜が一層優れた特性を得るために、前記ポリオレフィン微多孔膜は下記条件(15)～(2)を満たすのが好ましい。

- (15) ポリオレフィンはポリエチレン及び／又はポリプロピレンを含む。
- (16) 上記(15)に記載のポリエチレンが超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。
- (17) 上記(15)又は(16)に記載のポリエチレンが質量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量

ポリエチレンである。

(18) 上記(17)に記載の超高分子量ポリエチレンの質量平均分子量が $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ の範囲内である。

(19) 上記(15)～(18)のいずれかに記載のポリオレフィンの質量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 M_w/M_n (分子量分布) が $5 \sim 300$ である。

(20) 上記(15)～(19)のいずれかに記載のポリオレフィンがポリエチレン組成物を含む。

(21) 上記(20)に記載のポリエチレン組成物が質量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンと質量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満の高密度ポリエチレンからなる。

(22) 上記(15)～(21)のいずれかに記載のポリオレフィンが、シャットダウン機能(電池内部の温度上昇時に、発火等の事故を防止するため、微多孔膜が熔融して微多孔を目詰りさせて電流を遮断する機能)を付与することを目的として、分岐状低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、シングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン- α -オレフィン共重合体、及び分子量 $1 \times 10^3 \sim 4 \times 10^3$ の低分子量ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種を添加したポリオレフィン組成物である。

【0021】

本発明の複合微多孔膜は電池用セパレーターとして有用である。

【発明の効果】

【0022】

本発明の複合微多孔膜は、ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一面に、ゲル化可能なフッ素樹脂と、その良溶剤と、双極子モーメントが 1.8 Debye 以下の貧溶剤とを含む混合液を塗布し、次いで乾燥して、前記フッ素樹脂の多孔質体からなる被覆層を形成するので、前記被覆層に略円柱状の貫通孔が形成されており、電極に対する接着性、透過性、機械的強度、熱収縮性、シャットダウン特性及び耐熱性のバランスに優れている。このため本発明の複合微多孔膜は電池用セパレーターとして用いた場合に、電池製造工程における電解液注入性に優れ、充放電を繰り返しても電池構成部材間の隙間が生じず、電極-セパレーター間の界面抵抗も低減でき、安全性及び信頼性に優れた電池が得られる。さらに本発明の複合微多孔膜は薬液に対する濡れ性、分離性能、透過性及び機械的強度に優れた分離膜として使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

[1] ポリオレフィン微多孔膜

(1) ポリオレフィン

ポリオレフィン微多孔膜を構成するポリオレフィンは、複合微多孔膜のメルトダウン温度をポリオレフィン微多孔膜より高くする観点から、その融点が被覆層を構成するフッ素樹脂の融点よりも低いのが好ましい。但しポリオレフィンの融点の下限は、被覆層を構成するフッ素樹脂の融点- 5°C 以上であるのがより好ましい。ポリオレフィン微多孔膜を構成するポリオレフィンは単一組成物、又は二種以上のポリオレフィン単一組成物からなる組成物のどちらでもよい。ポリオレフィンはポリエチレン及び/又はポリプロピレンを含むのが好ましい。ポリオレフィンの質量平均分子量に特に制限はないが、通常は $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ であり、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$ であり、より好ましくは $1 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6$ である。

【0024】

ポリエチレンの種類としては、超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンが挙げられる。中でも超高分子量ポリエチレンが好ましい。超高分子量ポリエチレンの質量平均分子量は 5×10^5 以上であるのが好ましく、 $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ の範囲内であるのがより好ましく、 $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ の範囲内であるのが特に好ましい。超高分子量ポリエチレンの質量平均分子量を 15×10^6 以下にすることにより、熔融押出を容易にすることができる。ポリエチレンはエチレンの単独重合体のみならず、他の α -オレフィンを少量含有する共重合体であってもよい。エチレン以外の他の α -オレフィンとしてはプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ペンテン-1、4-メチル

ペンテン-1、オクテン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレン等が好適である。

【0025】

ポリオレフィンの質量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 M_w/M_n (分子量分布) は限定的でないが、5~300の範囲内であるのが好ましく、10~100の範囲内であるのがより好ましい。 M_w/M_n が5未満では高分子量成分が多過ぎるためにポリオレフィン溶液の押出が困難であり、 M_w/M_n が300超では低分子量成分が多過ぎるために得られる微多孔膜の強度が低い。 M_w/M_n は分子量分布の尺度として用いられるものであり、この値が大きいほど分子量分布の幅は拡大する。すなわち単一組成物からなるポリオレフィンの場合、 M_w/M_n はその分子量分布の広がりを示し、その値が大きいほど分子量分布は広がっている。単一組成物からなるポリオレフィンの M_w/M_n はポリオレフィンを多段重合により調製することにより適宜調整することができる。多段重合法としては、一段目で高分子量成分を重合し、次いで二段目で低分子量成分を重合する二段重合が好ましい。ポリオレフィンが組成物である場合、 M_w/M_n が大きいほど、配合する各成分の質量平均分子量の差が大きく、また小さいほど質量平均分子量の差が小さい。ポリオレフィン組成物の M_w/M_n はポリオレフィン組成物中の各成分の分子量や混合割合を調整することにより適宜調整することができる。

【0026】

ポリオレフィンはポリエチレン組成物を含むのがより好ましい。ポリエチレン組成物としては、二種以上の質量平均分子量の異なる超高分子量ポリエチレン同士の組成物、二種以上の質量平均分子量の異なる高密度ポリエチレン同士の組成物、二種以上の質量平均分子量の異なる中密度ポリエチレン同士の組成物、又は二種以上の質量平均分子量の異なる低密度ポリエチレン同士の組成物を用いてもよいし、超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンからなる群から二種以上選ばれたポリエチレンを混合した組成物を用いても何ら差し支えない。中でもポリエチレン組成物としては、質量平均分子量が 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンと質量平均分子量が 1×10^4 以上~ 5×10^5 未満のポリエチレンとからなるポリエチレン組成物が好ましい。質量平均分子量が 1×10^4 以上~ 5×10^5 未満のポリエチレンとしては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン又は低密度ポリエチレンのいずれも用いることができるが、特に高密度ポリエチレンを用いるのが好ましい。質量平均分子量が 1×10^4 以上~ 5×10^5 未満のポリエチレンは質量平均分子量の異なるものを二種以上用いてもよいし、種類(密度)の異なるものを二種以上用いてもよい。またポリエチレン組成物の質量平均分子量の上限を 15×10^6 以下にすることにより溶融押出を容易にすることができる。ポリエチレン組成物中において、 5×10^5 以上の質量平均分子量を有するポリエチレンの含有量は、ポリエチレン組成物全体を100質量%として21質量%以上であるのが好ましく、21~50質量%であるのがより好ましい。

【0027】

本発明の複合微多孔膜を電池用セパレーターとして用いる場合、メルトダウン温度(複合微多孔膜の破膜温度)を向上させ、かつ電池の高温保存特性を向上させるため、ポリオレフィン組成物はポリプロピレンを含むのが好ましい。ポリプロピレンの質量平均分子量は 1×10^4 ~ 4×10^6 の範囲内であるのが好ましい。ポリプロピレンとしては、単独重合体の他にブロック共重合体及び/又はランダム共重合体も使用することができる。ブロック共重合体及びランダム共重合体は、プロピレン以外の他の α -オレフィンとの共重合成分を含有することができ、他の α -オレフィンとしてはエチレンが好ましい。ポリプロピレンの添加量はポリオレフィン組成物全体を100質量部として80質量部以下とするのが好ましい。

【0028】

電池用セパレーター用途としての特性を向上させるため、ポリオレフィン組成物はシャットダウン機能を付与するポリオレフィンを含むのが好ましい。シャットダウン機能を付与するポリオレフィンとして、前述の低密度ポリエチレンを用いることができる。低密度ポリエチレンとしては、分岐状の低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン

(LLDPE)、シングルサイト触媒により製造されたエチレン/ α -オレフィン共重合体、及び質量平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 4 \times 10^3$ の範囲内である低分子量ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。但しその添加量はポリオレフィン全体を100質量部として20質量部以下であるのが好ましい。係る添加量が多いと延伸する場合に破断が起こり易い。

【0029】

超高分子量ポリエチレンを含むポリオレフィン組成物としては、上述の質量平均分子量が 1×10^4 以上 $\sim 5 \times 10^5$ 未満のポリエチレン、上述のメルトダウン温度向上用ポリプロピレン、及び上述のシャットダウン機能を付与するポリオレフィンの他に、質量平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$ のポリブテン-1、質量平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ のポリエチレンワックス、及び質量平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$ のエチレン・ α -オレフィン共重合体からなる群から選ばれた少なくとも一種のポリオレフィンを添加したポリオレフィン組成物も用いることができる。このように超高分子量ポリエチレンに他のポリオレフィンを添加したポリオレフィン組成物とする場合、他のポリオレフィンの添加量はポリオレフィン組成物全体を100質量部として80質量部以下であるのが好ましい。

【0030】

(2) 製造方法

ポリオレフィン微多孔膜を製造する方法に特に制限はないが、例えば特公平6-104736号に開示の方法を採用することができる。特公平6-104736号に開示の方法に従えば、(1)上記ポリオレフィンに溶媒を添加した後、熔融混練してポリオレフィン溶液を調製し、(2)ポリオレフィン溶液をダイリップより押し出した後、冷却してゲル状成形物を形成し、(3)得られたゲル状成形物を延伸し、(4)延伸物を洗浄溶媒により洗浄して溶媒を除去し、(5)得られた膜を乾燥することにより、ポリオレフィン微多孔膜を製造することができる。

【0031】

(3) 望ましい物性

本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜としては、空孔率が25~95%であり、膜厚 $20 \mu\text{m}$ での透気度(JIS P8117)が $1,500 \text{ cc}/100 \text{ cc}$ 以下であり、平均貫通孔径が $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、引張破断強度が50 MPa以上であり、突刺強度が $2,500 \text{ mN}/20 \mu\text{m}$ 以上であり、熱収縮率($105^\circ\text{C}/8 \text{ 時間}$)が機械方向(MD)及び垂直方向(TD)ともに16%以下である物性を有し、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ の膜厚を有するものが望ましい。

【0032】

[2] フッ素樹脂層(被覆層)

本発明の複合微多孔膜は、ゲル化可能なフッ素樹脂からなる多孔質被覆層を有し、係る被覆層が略円柱状の貫通孔を有するので、電池用セパレータとして使用した場合に、電解液に対して親和性を有し、電解液や電池反応に対して安定であり、長期間に亘って絶縁性を保持することができる。ゲル化可能なフッ素樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、フッ化ビニリデン共重合体及びフッ化ビニル共重合体からなる群から選ばれた少なくとも一種を挙げることができる。フッ化ビニリデン共重合体のフッ化ビニリデン単位含有率、及びフッ化ビニル共重合体のフッ化ビニル単位含有率は、それぞれ75質量%以上であるのが好ましく、90質量%以上であるのがより好ましい。フッ化ビニリデン又はフッ化ビニルと共重合するモノマーの例としては、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、エチレン、プロピレン、イソブチレン、スチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ジフルオロクロロエチレン、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、アクリル酸及びその塩、メタクリル酸メチル、メタクリル酸アリル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N-ブトキシメチルアクリルアミド、酢酸アリル、酢酸イソプロペニル等がある。

【0033】

中でもフッ素樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン及びフッ化ビニリデン共重合体が好ましい。フッ化ビニリデン共重合体としては、ポリ(ヘキサフルオロプロピレン-フッ化

ビニリデン) 共重合体が好ましい。

【0034】

フッ素樹脂は架橋されていてもよい。これにより複合微多孔膜が電解液を吸収し、高温で膨潤した場合の形状変化を抑制することができる。架橋方法としては、電離放射線を照射する方法、架橋剤を用いる方法、加硫する方法等が挙げられる。電離放射線としては α 線、 β 線、 γ 線、電子線等を用いることができる。架橋剤としては、不飽和結合を2つ以上有する化合物、例えばブタジエン、イソプレン等が挙げられる。

【0035】

フッ素樹脂はグラフト重合により変性されていてもよい。これにより電極に対する接着性が一層向上する。グラフト重合に用いることができる化合物としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリル酸、アクリル酸メチル、メチルビニルケトン、アクリルアミド、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、メタクリル酸、メタクリル酸メチル等が挙げられる。フッ素樹脂は、その効果を損なわない限り、他の樹脂を混合した組成物としてもよい。

【0036】

[3] 複合微多孔膜の製造方法

本発明の複合微多孔膜は、ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一面に、(a) 上記フッ素樹脂と、(b) その良溶剤と、(c) 双極子モーメントが1.8 Debye以下の貧溶剤とを含む混合液を塗布し、次いで乾燥することにより製造することができる。溶剤として良溶剤だけを用いると、フッ素樹脂層の構造が密になり過ぎるために略円柱状の細孔が形成されず、透過性が悪化する。一方溶剤として貧溶剤だけを用いると、上記フッ素樹脂の分散性が悪化し、混合液を塗布するのが困難になる。

【0037】

良溶剤としては、アセトン、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルフォルムアミド (DMF)、ジメチルスルフォキシド (DMSO)、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン (GBL)、エチレンカーボネート、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン (MEK)、ジエチルエーテル、酢酸エチル、テトラヒドロフラン (THF)、リン酸トリエチル及び無水酢酸を挙げることができる。中でも良溶剤としてはアセトンが好ましい。

【0038】

貧溶剤の双極子モーメントは1.8 Debye以下である必要がある。貧溶剤の双極子モーメントが1.8 Debyeを超えると、フッ素樹脂層に略円柱状の細孔が形成されず、得られる複合微多孔膜の透過性が著しく悪化する。貧溶剤の双極子モーメントは1.0 Debye以下であるのが好ましい。双極子モーメントが1.8 Debye以下の貧溶剤として、炭素数が6以上の芳香族炭化水素、1-ブタノール、ターシャリーブタノール、イソブタノール、炭素数が5以上の脂肪族炭化水素からなる群から選ばれた少なくとも一種を挙げることができる。中でも貧溶剤としてはトルエン (双極子モーメント: 0.375 Debye)、オルトキシレン (双極子モーメント: 0.44 Debye)、メタキシレン (双極子モーメント: 0.35 Debye)、パラキシレン (双極子モーメント: 0 Debye)、エチルベンゼン (双極子モーメント: 0.35 Debye)、1-ブタノール (双極子モーメント: 1.68 Debye)、ターシャリーブタノール (双極子モーメント: 1.66 Debye) 及びイソブタノール (双極子モーメント: 1.79 Debye) からなる群から選ばれた少なくとも一種であるのが好ましい。ここで双極子モーメントは分子軌道法による計算値である。ただし上述のような双極子モーメントが1.8 Debye以下の貧溶剤は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて双極子モーメントが1.8 Debye超の貧溶剤を少量含んでもよい。

【0039】

良溶剤と貧溶剤の組合せに関して、これらの沸点の差は30℃以上であるのが好ましく、50℃以上であるのがより好ましい。例えば良溶剤としてアセトン (沸点: 56.5℃) を使用する場合、貧溶剤としてエタノール (沸点: 78.3℃、双極子モーメント: 1.68 Debye) やイソプロピルアルコール (沸点: 82.4℃、双極子モーメント: 1.79 Debye) を用いるより、沸点差が30℃以上ある貧溶剤を用いる方が、貫通孔の孔径制御が容易であるとともに、

貫通孔の形状が正確な円柱状に近くなる。さらに貧溶剤の沸点は良溶剤の沸点より高いのが好ましい。アセトンに対する好ましい貧溶剤の具体例として、トルエン（沸点：110.6℃）、オルトキシレン（沸点：144.4℃）、メタキシレン（沸点：139.1℃）、パラキシレン（沸点：138.4℃）、エチルベンゼン（沸点：136.2℃）、1-ブタノール（沸点：117.7℃）及びイソブタノール（沸点：107.9℃）からなる群から選ばれた少なくとも一種が挙げられる。

【0040】

上記混合液の塗布は、通常慣用の流延又は塗布方法、例えばロールコーター法、エアナイフコーター法、ブレードコーター法、ロッドコーター法、バーコーター法、コンマコーター法、グラビアコーター法、シルクスクリーンコーター法、ダイコーター法、マイクログラビアコーター法等により行うことができる。

【0041】

混合液中のフッ素樹脂の含有量は、塗布方法及び形成すべき被覆層の厚さによって適宜調整するが、通常1～20質量%である。良溶剤と貧溶剤との混合比に特に制限はないが、良溶剤／貧溶剤の重量比で10／90～95／5であるのが好ましく、20／80～90／10であるのがより好ましく、30／70～90／10であるのが特に好ましい。

【0042】

混合液を塗布後、良溶剤及び貧溶剤を乾燥により除去する。乾燥方法としては、風乾、熱風乾燥、オープン内での加熱乾燥等慣用の方法でよい。必要に応じて減圧乾燥してもよい。好ましくは、風乾した後、熱乾燥する。風乾方法として、例えば強制的に低湿度のガスを吹き付ける方法を挙げることができる。熱乾燥処理温度は50～90℃の範囲であるのが好ましく、熱乾燥処理時間は1～10分の範囲であるのが好ましい。

【0043】

フッ素樹脂層の孔径は、平均貫通孔径が0.1～50 μ mになるように調整するのが好ましい。フッ素樹脂層の孔径は、混合液中の貧溶剤濃度、貧溶剤、乾燥速度等を適宜選択することにより制御できる。但しフッ素樹脂層の平均貫通孔径はポリオレフィン微多孔膜の最大孔径よりも大きいのが好ましい。これにより透過性の低下をきたすことなく、電極に対する接着性、機械的強度及び耐熱性を向上させることが可能となる。

【0044】

細孔はフッ素樹脂相が貧溶剤によりミクロ相分離された相分離構造を、貧溶剤除去によって固定化することにより形成される。よって貧溶剤が除去された後に良溶剤が残留していると、相分離構造の固定化に悪影響を与える恐れがある。従って、乾燥時に良溶剤は貧溶剤よりも先に揮発するのが好ましい。このような観点から、良溶剤の沸点は貧溶剤の沸点以下であるのが好ましく、貧溶剤の沸点より低いのがより好ましい。また同じ観点から、良溶剤と貧溶剤は共沸しないのが好ましい。

【0045】

好ましい良溶剤と貧溶剤の組合せとしては、良溶剤／貧溶剤＝アセトン／キシレン（オルトキシレン、メタキシレン及びパラキシレンからなる群から選ばれた少なくとも一種）、アセトン／トルエン及びアセトン／ブタノール（1-ブタノール及び／又はターシャリーブタノール）が挙げられる。

【0046】

フッ素樹脂層の厚さは、ポリオレフィン微多孔膜の平均貫通孔径や空孔率によっても異なるが、通常0.001～50 μ mにする。フッ素樹脂層の厚さが0.001 μ mよりも薄いと欠陥が発生しやすく、一方50 μ m超であると透過性が悪化する恐れがある。

【0047】

[4] 複合微多孔膜

本発明の好ましい実施態様による複合微多孔膜は、以下の物性を有する。

(1) フッ素樹脂層は略円柱状の貫通孔を有し、かつ平均貫通孔径は0.1～50 μ mである。略円柱状の貫通孔とは、複合微多孔膜を顕微鏡で観察した時に開口部からポリオレフィン微多孔膜との接触面まで、概ね同じ直径の略円形断面を保ちながら、概ね垂直に貫通する細

孔を意味するのであって、必ずしも正確な円柱状である必要はない。フッ素樹脂層が略円柱状の細孔を有することにより、電極に対する接着性が向上する。

(2) フッ素樹脂層の平均貫通孔径はポリオレフィン微多孔膜の最大孔径よりも大きい。

(3) 透気度は10～1,500秒/100ccであり（膜厚20 μ m換算）20～1,500秒/100ccであるのが好ましい。透気度が10～1,500秒/100 ccであることにより、高レート放電時や低温放電時の電池容量が大きく、電池のサイクル特性も良好である。透気度が1,500秒/100 ccを超えると、複合微多孔膜を電池用セパレーターとして用いた場合に、高レート放電時や低温放電時の電池容量が小さくなる。一方10秒/100 cc未満では電池内部の温度上昇時にシャットダウンが十分に行われない。

(4) 突刺強度は2,500 mN/20 μ m以上であり、好ましくは3,000 mN/20 μ m以上である。突刺強度が2,500 mN/20 μ m未満では、複合微多孔膜を電池用セパレーターとして電池に組み込んだ場合に短絡が発生する恐れがある。

(5) 130℃の温度条件下に1時間暴露した後の熱収縮率は機械方向（MD）及び垂直方向（TD）ともに35%以下であり、30%以下であるのが好ましい。熱収縮率が35%を超えるとポリオレフィン微多孔膜をリチウム電池用セパレーターとして用いた場合に、発熱するとセパレーター端部が収縮し、短絡が発生する可能性が高くなる。

(6) シャットダウン特性について、130℃で1時間処理後の透気度が10,000秒/100 cc以上である。

(7) メルトダウン温度は155℃以上である。

(8) 電極に対する接着性について、電極と複合微多孔膜を重ね、プレス機で40℃×5分間加熱加圧すると、電解液に浸漬した状態においても剥がれにくい。

【0048】

このように、本発明の複合微多孔膜は、電極に対する接着性、透過性、機械的強度、熱収縮性、シャットダウン特性及び耐熱性のバランスに優れているので、電池用セパレーター、フィルター等として好適に使用できる。なお複合微多孔膜の厚さは用途に応じて適宜選択しうるが、例えば電池用セパレーターとして使用する場合は5～200 μ mにするのが好ましい。

【実施例】

【0049】

本発明を以下の実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0050】

実施例1

(1) フッ素樹脂混合液の調製

ポリ（ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン）共重合体（商品名：Kynar2801、ATOFINA S.A製、ヘキサフルオロプロピレン含有率：約10質量%、熔融粘度：2,300～2,700 Pa·s）2.7質量部を73質量部のアセトンに室温で溶解し、フッ素樹脂溶液を調製した。次いで、得られたフッ素樹脂溶液（75.7質量部）に24.3質量部の混合キシレン〔オルトキシレン（双極子モーメント：0.44 Debye）とメタキシレン（双極子モーメント：0.35 Debye）の合計含有率：80モル%以上〕を添加し、フッ素樹脂混合液を調製した。

【0051】

(2) 被覆層の形成

ポリエチレン微多孔膜〔商品名：セティーラ、東燃化学（株）製、膜厚：21.9 μ m、透気度：253 sec/100cc、突刺強度：3,028 mN/20 μ m、熱収縮率：16%（MD）、5.5%（TD）（105℃/8 hr）、引張破断強度：90 MPa（MD）、65 MPa（TD）、平均貫通孔径：0.04 μ m、最大孔径：0.2 μ m、空孔率：47%〕を2 m/minの速度で搬送しながら、マイクログラビアコーター（ロールメッシュ：#55、ロール径：20 mm、回転数：48 rpm）により、上記混合液を塗布した。次いで、60℃に温調した乾燥炉（4 m）中に通過させることにより乾燥し、複合微多孔膜を作製した。

【0052】

実施例 2

トルエンを貧溶剤としてフッ素樹脂混合液を調製した以外は、実施例 1 と同様にして複合微多孔膜を作製した。

【0053】

実施例 3

アセトンの配合割合を68.1質量部とし、貧溶剤として29.2質量部の1-ブタノール（双極子モーメント：1.68 Debye）を添加してフッ素樹脂混合液を調製した以外は、実施例 1 と同様にして複合微多孔膜を作製した。

【0054】

実施例 4

ポリ（ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン）共重合体として「Kynar2821」（商品名、ATOFINA S.A製、ヘキサフルオロプロピレン含有率：約10質量%、熔融粘度：1200~2,000 Pa·s）を用い、アセトンの配合割合を77.8質量部とし、キシレンの配合割合を19.5質量部としてフッ素樹脂混合液を調製した以外は、実施例 1 と同様にして複合微多孔膜を作製した。

【0055】

実施例 5

トルエンを貧溶剤としてフッ素樹脂混合液を調製した以外は、実施例 4 と同様にして複合微多孔膜を作製した。

【0056】

実施例 6

ポリ（ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン）共重合体として「Kynar2851」（商品名、ATOFINA S.A製、ヘキサフルオロプロピレン含有率：約5質量%、熔融粘度：1700~2,700 Pa·s）を用いて、フッ素樹脂混合液を調製した以外は、実施例 4 と同様にして複合微多孔膜を作製した。

【0057】

比較例 1

アセトンの配合割合を97.3質量部とし、貧溶剤を添加せずにフッ素樹脂混合液を調製した以外は、実施例 1 と同様にして複合微多孔膜を作製した。

【0058】

比較例 2

アセトンの配合割合を68.1質量部とし、貧溶剤として29.2質量部のブチルアセテート（双極子モーメント：1.84 Debye）を添加してフッ素樹脂混合液を調製した以外は、実施例 1 と同様にして複合微多孔膜を作製した。

【0059】

比較例 3

(1) フッ素樹脂混合液の調製

ポリ（ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン）共重合体（商品名：Kynar2801）2.7質量部を97.3質量部のN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に室温で溶解し、フッ素樹脂のNMP溶液を調製した。

【0060】

(2) 被覆層の形成

実施例 1 で使用したものと同一ポリエチレン微多孔膜を2 m/minの速度で搬送しながら、マイクログラビアコータ（ロールメッシュ：#55、ロール径：20 mm、回転数：48 rpm）により、上記フッ素樹脂のNMP溶液を塗布した。塗布後の膜から6 cm×6 cmのサンプルを切り出し、室温でエタノール浴に0.1分間浸漬した。次いで、60℃に温調したオーブン中で5分間乾燥し、複合微多孔膜を作製した。

【0061】

比較例 4

比較例 3 と同じフッ素樹脂のNMP溶液を塗布したサンプル膜をブタノール浴に浸漬した

以外は、比較例 3 と同様にして複合微多孔膜を作製した。

【0062】

比較例 5

比較例 3 と同じフッ素樹脂のNMP溶液を塗布したサンプル膜をキシレン浴に浸漬した以外は、比較例 3 と同様にして複合微多孔膜を作製した。

【0063】

比較例 6

比較例 3 と同じフッ素樹脂のNMP溶液を塗布したサンプル膜をトルエン浴に浸漬した以外は、比較例 3 と同様にして複合微多孔膜を作製した。

【0064】

実施例 1 及び比較例 1 の複合微多孔膜の表面を撮影したプローブ顕微鏡写真 ($\times 7,500$) を図 1 (実施例 1) 及び図 2 (比較例 1) に示す。図 1 及び 2 に示す通り、実施例 1 の複合微多孔膜は直径 $0.4 \sim 4 \mu\text{m}$ の略円柱状の貫通孔を有する。これに対して比較例 1 の複合微多孔膜ではフッ素樹脂が粒子状に堆積しており、略円柱状の細孔が形成されていない。

【0065】

実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 6 で得られた複合微多孔膜の物性を以下の方法で測定した。参考例として実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 6 で用いたポリエチレン微多孔膜の物性に関しても同じ方法で測定した。

- ・被覆層の状態：プローブ顕微鏡により観察した。
- ・被覆層の膜厚：被覆層形成後の膜厚を接触厚み計（株式会社ミットヨ製）により測定し、ポリエチレン微多孔膜の厚さとの差を算出した。
- ・被覆層の平均貫通孔径：プローブ顕微鏡により 10 個の貫通孔について測定した貫通孔径の平均である。
- ・透気度：JIS P8117 により測定した（膜厚 $20 \mu\text{m}$ 換算）。
- ・空孔率：重量法により測定した。
- ・突刺強度：複合微多孔膜を直径 1 mm (0.5 mm R) の針を用いて速度 2 mm/秒 で突刺したときの最大荷重を測定し、 $20 \mu\text{m}$ 厚に換算した。
- ・熱収縮率：複合微多孔膜の MD 方向を拘束した状態で枠板に貼り付け（MD 方向の間隔： 3.5 cm ）、 130°C で 1 時間処理することにより TD 方向の収縮率を測定した。
- ・シャットダウン特性：熱収縮率測定条件（ $130^\circ\text{C}/1 \text{ 時間}$ ）で処理後の透気度を測定し、これをもってシャットダウン特性とした。
- ・メルトダウン特性：内寸 $4 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ の枠板に、複合微多孔膜をその MD 方向が枠板の長辺方向に合うように貼り付け、 150°C で 10 分間熱処理し、破膜の有無を確認した。その後、温度を 5°C 刻みで段階的に上げながら同様の熱処理を行い、初めて破膜した温度をメルトダウン温度とした。
- ・電極に対する接着性：電極と複合微多孔膜を重ね、電解液（電解質： LiPF_6 、溶媒：エチレンカーボネート + ジエチルカーボネート）を含浸させた。次いで、プレス機で $40^\circ\text{C} \times 5 \text{ 分間}$ 加熱加圧した後、電極と複合微多孔膜を引き剥がし、引き剥がしの難易を調べた。

【0066】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
ポリオレフィン微多孔膜		PE微多孔膜 ⁽⁴⁾	PE微多孔膜 ⁽⁴⁾	PE微多孔膜 ⁽⁴⁾	PE微多孔膜 ⁽⁴⁾
塗布液					
フッ素樹脂		P(VDF-HFP) 共重合体 ⁽⁵⁾	P(VDF-HFP) 共重合体 ⁽⁵⁾	P(VDF-HFP) 共重合体 ⁽⁵⁾	P(VDF-HFP) 共重合体 ⁽⁷⁾
	含有量 (wt%)	2.7	2.7	2.7	2.7
良溶剤		アセトン	アセトン	アセトン	アセトン
	含有量 (wt%)	73.0	73.0	68.1	77.8
貧溶剤		混合キシレン ⁽⁶⁾	トルエン	1-ブタノール	混合キシレン ⁽⁶⁾
	μ ⁽³⁾ (Debye)	0.44/0.34	0.375	1.68	0.44/0.34
	含有量 (wt%)	24.3	24.3	29.2	19.5
塗布後の貧溶剤への浸漬					
貧溶剤		-	-	-	-
	μ ⁽³⁾ (Debye)	-	-	-	-
	浸漬時間 (分)	-	-	-	-
乾燥条件					
	温度 (°C)	60	60	60	60
	時間 (分)	2	2	2	2
複合微多孔膜の物性					
被覆層の状態		円柱状の細孔が形成された。	円柱状の細孔が形成された。	円柱状の細孔が形成されたが、フッ素樹脂は粒子状に堆積した。	円柱状の細孔が形成された。
被覆層の膜厚	(μm)	1.0	1.0	0.9	0.5
被覆層の平均貫通孔径	(μm)	2	2	2	5
透気度	(sec/100cc)	523	548	1,208	419
突刺強度	(mN)	3,733	3,645	3,361	3,616
熱収縮率	TD (%)	29	29	29	30
シャットダウン特性 ⁽¹⁾	(sec/100cc)	27,000	55,000	31,000	41,000
メルトダウン温度	(°C)	160	160	160	160
電極との接着性 ⁽²⁾	正極	○	○	○	○
	負極	○	○	○	○

表 1 続き

ポリオレフィン微多孔膜		実施例 5 PE微多孔膜 ⁽⁴⁾	実施例 6 PE微多孔膜 ⁽⁴⁾	比較例 1 PE微多孔膜 ⁽⁴⁾	比較例 2 PE微多孔膜 ⁽⁴⁾
塗布液		P(VDF-HFP) 共重合体 ⁽⁷⁾	P(VDF-HFP) 共重合体 ⁽⁸⁾	P(VDF-HFP) 共重合体 ⁽⁵⁾	P(VDF-HFP) 共重合体 ⁽⁶⁾
フッ素樹脂	含有量 (wt%)	2.7	2.7	2.7	2.7
	良溶剤	アセトン	アセトン	アセトン	アセトン
貧溶剤	含有量 (wt%)	77.8	77.8	97.3	68.1
	含有量 (wt%)	トルエン	混合キシレン ⁽⁶⁾	-	ブチルアセテート
	μ ⁽³⁾ (Debye)	0.375	0.44/0.34	-	1.84
	含有量 (wt%)	19.5	19.5	-	29.2
塗布後の貧溶剤への浸漬		-	-	-	-
μ ⁽³⁾ (Debye)		-	-	-	-
浸漬時間 (分)		-	-	-	-
乾燥条件		温度 (°C)	60	60	60
		時間 (分)	2	2	2
複合微多孔膜の物性		円柱状の細孔が形成された。	円柱状の細孔が形成された。	細孔の形成が不明瞭であり、フッ素樹脂は粒子状に堆積した。	細孔の形成が不明瞭であり、フッ素樹脂は粒子状に堆積した。
被覆層の状態		0.5	0.4	0.8	0.5
被覆層の膜厚 (μm)		5	5	計測不可能	計測不可能
被覆層の平均貫通孔径 (μm)		683	362	65,000	5,800
透気度 (sec/100cc)		3,410	3,361	3,528	3,479
突刺強度 (mN)		30	29	28	28
熱収縮率 TD (%)		100,000	31,000	>100,000	60,000
シャットダウン特性 ⁽¹⁾ (sec/100cc)		160	160	160	160
メルトダウン温度 (°C)		○	○	○	○
電極との接着性 ⁽²⁾		○	○	○	○

表 1 続き

		比較例 3	比較例 4	比較例 5
ポリオレフィン微多孔膜		PE微多孔膜 ⁽⁴⁾	PE微多孔膜 ⁽⁴⁾	PE微多孔膜 ⁽⁴⁾
塗布液		P(VDF-HFP) 共重合体 ⁽⁵⁾	P(VDF-HFP) 共重合体 ⁽⁵⁾	P(VDF-HFP) 共重合体 ⁽⁵⁾
フッ素樹脂				
	含有量 (wt%)	2.7	2.7	2.7
良溶剤		NMP ⁽⁹⁾	NMP ⁽⁹⁾	NMP ⁽⁹⁾
	含有量 (wt%)	97.3	97.3	97.3
貧溶剤		-	-	-
	μ ⁽³⁾ (Debye)	-	-	-
	含有量 (wt%)	-	-	-
塗布後の貧溶剤への浸漬		エタノール	1-ブタノール	混合キシレン ⁽⁶⁾
	μ ⁽³⁾ (Debye)	1.68	1.68	0.44/0.34
	浸漬時間 (分)	0.1	0.1	0.1
乾燥条件				
	温度 (°C)	60	60	60
	時間 (分)	5	5	5
複合微多孔膜の物性				
被覆層の状態		フッ素樹脂は繊維状に堆積した。	細孔の形成が不十分であるだけでなく被覆層が剥離した。	細孔の形成が不十分であるだけでなく被覆層が剥離した。
被覆層の膜厚	(μm)	0.8	0	0
被覆層の平均貫通孔径	(μm)	計測不可能	-	-
透気度	(sec/100cc)	1,551	265	260
突刺強度	(mN)	3,224	3,038	2,999
熱収縮率	TD (%)	29	32	32
シャットダウン特性 ⁽¹⁾	(sec/100cc)	50,000	1,900	1,810
メルトダウン温度	(°C)	160	155	155
電極との接着性 ⁽²⁾	正極	○	×	×
	負極	○	×	×

表 1 続き

比較例 6		参考例
ポリオレフィン微多孔膜		PE微多孔膜 ⁽⁴⁾
塗布液		
フッ素樹脂		P(VDF-HFP) 共重合体 ⁽⁵⁾
	含有量 (wt%)	2.7
良溶剤		NMP ⁽⁹⁾
	含有量 (wt%)	97.3
貧溶剤		-
	μ ⁽³⁾ (Debye)	-
	含有量 (wt%)	-
塗布後の貧溶剤への浸漬		トルエン
	μ ⁽³⁾ (Debye)	0.375
	浸漬時間 (分)	0.1
乾燥条件		
	温度 (°C)	60
	時間 (分)	5
複合微多孔膜の物性		
被覆層の状態		細孔の形成が不十分で あるだけでなく被覆層 が剥離した。
被覆層の膜厚 (μ m)		0
被覆層の平均貫通孔径 (μ m)		-
透気度 (sec/100cc)		259
突刺強度 (mN)		3,018
熱収縮率 TD (%)		32
シャットダウン特性 ⁽¹⁾ (sec/100cc)		1,850
メルトダウン温度 (°C)		155
電極との接着性 ⁽²⁾		
	正極	×
	負極	×

【0067】

注: (1) 130°Cで1時間処理後の透気度。

(2) 電極と複合微多孔膜を重ね、電解液（電解質：LiPF₆、溶媒：エチレンカーボネート + ジエチルカーボネート）を含浸後、プレス機で40°C×5分間加熱加圧し、電極と複合微多孔膜を引き剥がし、引き剥がしの難易を調べた。判定基準を示す記号は○：「引き剥がしが困難である」、及び×：「容易に引き剥がすことができる」をそれぞれ示す。

(3) 双極子モーメント。

(4) ポリエチレン微多孔膜、商品名：セティーラ、東燃化学（株）製。

(5) ポリ（ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン）共重合体（商品名：Kynar 2801、ATOFINA S.A製、ヘキサフルオロプロピレン含有率：約10質量%、熔融粘度：2300～2700 Pa・s）。

(6) オルトキシレン（双極子モーメント：0.44 Debye）とメタキシレン（双極子モーメント：0.35 Debye）の合計含有率：80モル%以上

(7) ポリ（ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン）共重合体として「Kynar28 21」（商品名、ATOFINA S.A製、ヘキサフルオロプロピレン含有率：約10質量%、熔融粘度：1200～2000 Pa・s）。

(8) ポリ（ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン）共重合体として「Kynar28 51」（商品名、ATOFINA S.A製、ヘキサフルオロプロピレン含有率：約5質量%、熔融粘度：1700～2700 Pa・s）。

(9) N-メチル-2-ピロリドン。

(10) 微多孔膜を105℃で8時間暴露したときの機械方向(MD)、垂直方向(TD)の収縮率をそれぞれ3回ずつ測定し、平均値を求めた。

【0068】

表1に示すように、本発明の方法により製造した実施例1～6の複合微多孔膜は、透気度、突刺強度、熱収縮率、シャットダウン特性、メルトダウン特性及び電極に対する接着性において優れている。一方、比較例1では塗布液に貧溶剤を混合していないため、略円柱状の細孔が形成されず、透気度が劣っている。比較例2では塗布液に双極子モーメントが1.8 Debye超の貧溶剤を混合しているため、略円柱状の細孔が形成されず、透気度が劣っている。比較例3では塗布液に貧溶剤を混合しておらず、塗布後に貧溶剤に浸漬しているため、略円柱状の細孔が形成されず、透気度が劣っている。比較例4～6では塗布液に貧溶剤を混合せず、塗布後に貧溶剤に浸漬しているため、細孔の形成が不十分であるだけでなく被覆層が剥離してしまう。参考例ではフッ素樹脂層を有さないため、シャットダウン特性及び電極に対する接着性が劣っている。

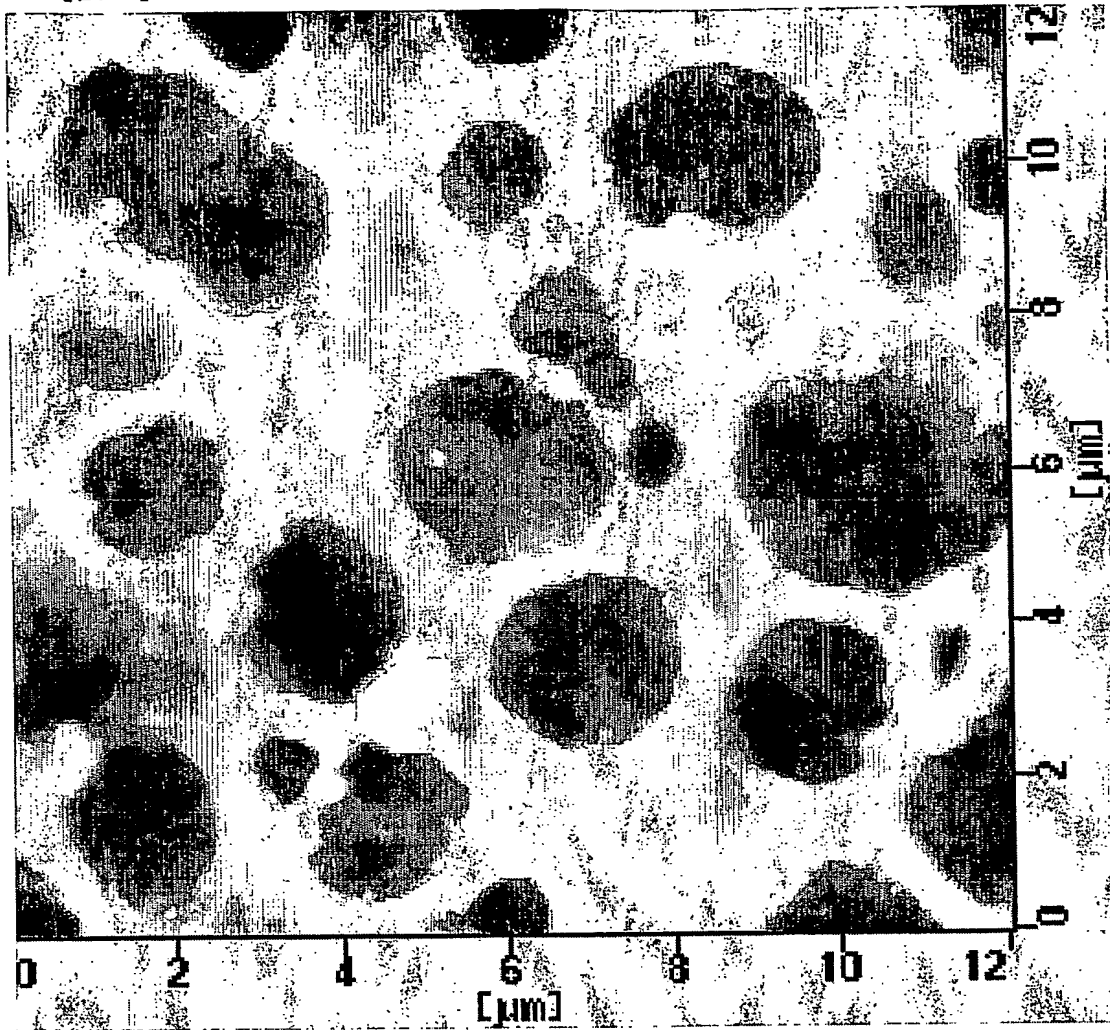
【図面の簡単な説明】

【0069】

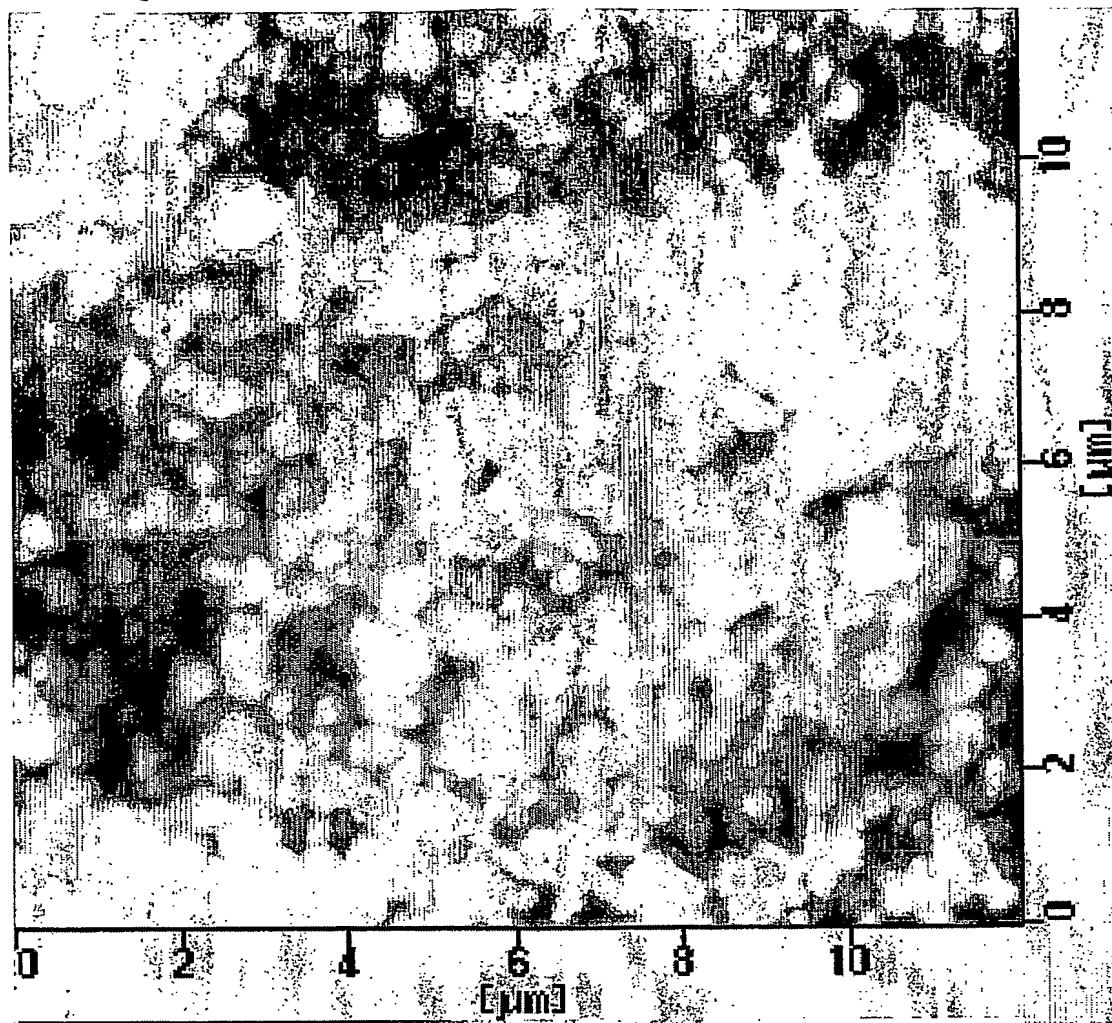
【図1】実施例1の複合微多孔膜の外観性状を示すプローブ顕微鏡写真(×7,500)である。

【図2】比較例1の複合微多孔膜の外観性状を示すプローブ顕微鏡写真(×7,500)である。

【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 電極に対する接着性、透過性、機械的強度、熱収縮性、シャットダウン特性及び耐熱性のバランスに優れた複合微多孔膜及びその製造方法並びに用途を提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一方の面に、(a) ゲル化可能なフッ素樹脂と、(b) その良溶剤と、(c) 双極子モーメントが1.8 Debye以下の貧溶剤とを含む混合液を塗布し、次いで乾燥して、上記フッ素樹脂の多孔質体からなる被覆層を形成することにより得られ、上記被覆層に略円柱状の貫通孔が形成された複合微多孔膜。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 3 8 9 8 4 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 2 1 6 2 7]

1. 変更年月日 2 0 . 0 0 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区海岸一丁目 1 6 番 1 号

氏 名 東燃化学株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017061

International filing date: 17 November 2004 (17.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-389841
Filing date: 19 November 2003 (19.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse